

51

Int. Cl.:

C 07 d, 49/36

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES



PATENTAMT

52

Deutsche Kl.:

12 p, 9

10

11

21

22

43

Offenlegungsschrift 1470 154

Aktenzeichen: P 14 70 154.3 (P 31373)

Anmeldetag: 16. März 1963

Offenlegungstag: 20. Januar 1972

Ausstellungspriorität: —

30

Unionspriorität

32

Datum:

21. März 1962

33

Land:

V. St. v. Amerika

31

Aktenzeichen:

181475

54

Bezeichnung:

Verfahren zur Herstellung von neuen Diimidazolverbindungen

61

Zusatz zu:

—

62

Ausscheidung aus:

—

71

Anmelder:

E. I. Du Pont de Nemours and Co., Wilmington, Del. (V. St. A.)

Vertreter gem. § 16 PatG:

Kreisler, A. v., Dr.-Ing.; Schönwald, K., Dr.-Ing.; Meyer, Th., Dr.-Ing.;
Fues, J. F., Dipl.-Chem. Dr. rer. nat.; Patentanwälte, 5000 Köln

72

Als Erfinder benannt:

Cescon, Lawrence Anthony, Wilmington, Del. (V. St. A.)

Benachrichtigung gemäß Art. 7 § 1 Abs. 2 Nr. 1 d. Ges. v. 4. 9. 1967 (BGBl. I S. 960): 22. 5. 1968
Prüfungsantrag gemäß § 28 b PatG ist gestellt

ORIGINAL INSPECTED

PATENTANWÄLTE

DR.-ING. VON KREISLER DR.-ING. SCHÖNWALD
DR.-ING. TH. MEYER DR. FUES DR. EGGERT DIPL.-PHYS. GRAVE
KÖLN 1, DEICHMANNHAUS

1470154

Dr. Expl.

Köln, den 14. März 1963
Eg/Ax

E.I. du Pont de Nemours & Company, Wilmington 98, Delaware
(V.St.A.).

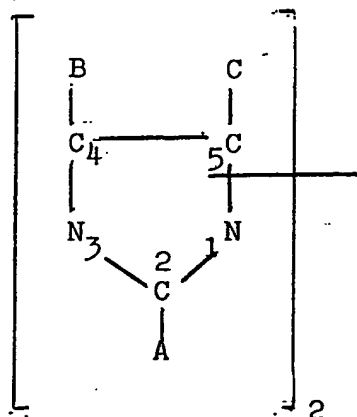
Verfahren zur Herstellung von neuen
Diimidazolverbindungen

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von neuen Diimidazolverbindungen, insbesondere von Dimeren des 2,4,5-Triphenylimidazolyldiesters mit phototropen Eigenschaften, die bei Belichtung mit Sonnenlicht oder bei Bestrahlung mit Ultraviolettlicht ihre Farbe verändern und nach Aufhören der Bestrahlung wieder ihre ursprüngliche Farbe annehmen.

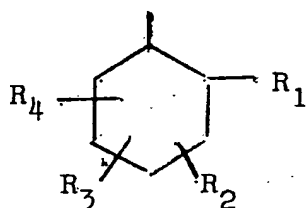
Die neuen Verbindungen gemäß der Erfindung sind 2,4,5-Triphenylimidazolyldimere, in denen wenigstens ein Substituent kein mit Methylmagnesiumjodid reaktionsfähiges Wasserstoffatom besitzt, und in denen sich wenigstens einer dieser Substituenten in der o-Stellung der Phenylgruppe befindet, die ihrerseits in 2-Stellung des Triphenylimidazolyldiesters steht. Das 2,4,5-Triphenylimidazolyldimere kann bis zu 5 Substituenten in jeder der in 2-, 4- und 5-Stellung stehenden Phenylgruppen enthalten.

Vorzugsweise werden die neuen 2,4,5-Triphenylimidazolyldimere durch die Formel

109884/1790



dargestellt, in der A die Formel



hat. In den Formeln bedeuten:

R_1 : einen Substituenten, der kein mit Methylmagnesiumjodid reaktionsfähiges Wasserstoffatom enthält;

R_2 , R_3 und R_4 : Wasserstoff oder Substituenten, die kein mit Methylmagnesiumjodid reaktionsfähiges Wasserstoffatom enthalten, wobei zwei von den Gliedern R_1 , R_2 , R_3 und R_4 in benachbarten Stellungen am Phenylring zusammen einen Benzoring, z.B. einen unsubstituierten Ring, bilden können, vorausgesetzt, daß jeder der Substituenten, wenn er in o-Stellung zum Imidazolylrest steht, eine Sigma-konstante unter 0,7 hat;

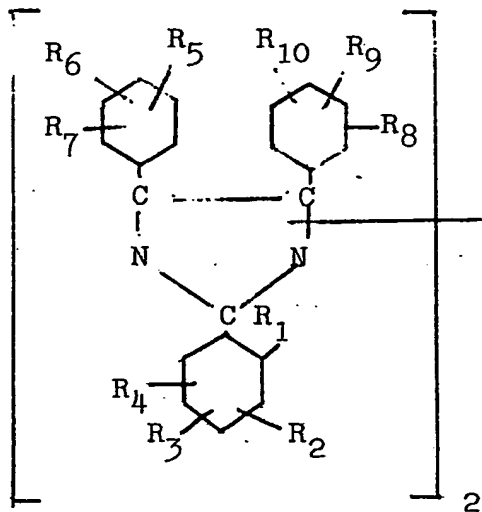
B und C: Phenyl oder Phenyl, das mit bis zu drei Substituenten substituiert ist, die kein mit Methylmagnesiumjodid reaktionsfähiges Wasserstoffatom enthalten, wobei zwei von diesen Substituenten in benachbarten Stellungen am Phenylring zusammen einen Benzoring, z.B. einen unsubstituierten Ring, bilden können, vorausgesetzt, daß nur einer dieser Substituenten, wenn er sich am gleichen Phenylring in 4- und 5-Stellung befindet, in o-Stellung zum Imidazolylrest stehen kann. Die Glieder B und C kön-

nen gleich oder verschieden sein. Hierauf wird nachstehend näher eingegangen. Eine Erklärung des Sigma-Wertes findet sich im Artikel von H.H. Jaffe in Chem.Rev. 53, 191 (1953), insbesondere auf den Seiten 219 bis 223.

Zu den vorstehend genannten Substituenten, die kein Wasserstoffatom enthalten, das mit Methylmagnesiumjodid unter Bildung von Methan zu reagieren vermag, gehören Alkyl-, Alkoxy-, Alkoxy-carbonyl-, Alkylthio-, Dialkylamino-, Dialkyl-carbamoyl-, Dialkylsulfamoyl-, Alkanoyloxy-, N-Alkylalkanamido-, Aryl-, Aryloxy-, Arylthio-, Benzo-, Halogen- und Cyangruppen. Die Alkylreste der vorstehend genannten Substituenten einschließlich der Alkoxy-substituenten können jede beliebige Kettenlänge haben, wobei niedere Alkyle, wie Methyl, Äthyl, Propyl, Butyl, Isobutyl, sek. Butyl, tert. Butyl, Pentyl und Isopentyl, bevorzugt werden. Die Alkanoyl- und Alkanamid-substituenten enthalten vorzugsweise 1 - 6 C-Atome, d.h. infrage kommen Formyl- bis Caproylgruppen bzw. Formamid- bis Caproamidgruppen. Als Arylreste kommen Phenyl, 1-Naphthyl und 2-Naphthyl und als Halogensubstituenten kommen Brom, Chlor und Fluor infrage.

Gruppen, die ein Wasserstoffatom enthalten, das mit dem Zerewitinoff'schen Reagenz zu reagieren vermag, sind zu vermeiden, weil sich gezeigt hat, daß diese substituierten Diimidazole entweder nicht oder nur in geringem Maße phototrop sind und bei Bestrahlung leicht in nicht-phototrope Substanzen umgewandelt werden. Als Beispiele für unerwünschte Gruppen seien Hydroxyl, Thiol, Carboxyl, Amino und Alkyl-amino-(-NHR) genannt. Die Amino- und Alkylaminogruppen gehören zu den Acylamido- und Sulfonamido- sowie Aminosubstituenten, die unmittelbar an einen Phenylring gebunden sind.

Besonders bevorzugte Verbindungen gemäß der Erfindung sind solche der Formel



in der R_1 bis R_{10} Reste bedeuten, und zwar Alkylreste, z.B. niedere Alkylreste mit 1 bis 6 C-Atomen, Alkoxyreste, z.B. solche mit 1 bis 6 C-Atomen, Chlor, Brom und Fluor, wobei zwei von den Substituenten in benachbarten Stellungen am Phenylring zusammen einen Benzoring, z.B. einen unsubstituierten Ring, bilden können, vorausgesetzt, daß nur einer der Substituenten, wenn er am gleichen Phenylring in 4- und 5-Stellung steht, in o-Stellung zum Imidazolkern stehen kann.

Die substituierten Triphenylimidazole, die Zwischenprodukte für die Diimidazole gemäß der Erfindung darstellen, können nach bekannten Methoden hergestellt werden, wie sie beispielsweise in J. Org. Chem. 2, 319 (1937) von Wiedenhagen und Mitarbeitern sowie in Ber. 70, 570 (1937) oder in der belgischen Patentschrift 589 417 beschrieben sind.

Das substituierte Triphenylimidazol wird dann in Äthanol, das Kaliumhydroxyd enthält, nach Methoden, die im Prinzip für diese Gruppe von Verbindungen bekannt sind, zu einem Dimeren der Imidazolverbindung oxydiert. Bei einer dieser Methoden wird beispielsweise eine Behandlung mit wäßrigem Kaliumferricyanid vorgenommen. Das gewünschte Produkt scheidet sich vom Reaktionsgemisch ab, wird abfiltriert und mit Wasser gewaschen, bis es frei von Ferricyanid ist. Dieses allgemeine Verfahren wird von Hayashi u. Mitarbeitern in

Bull. Chem. Soc. Japan. 33, 565 (1960), beschrieben.

Das substituierte Triphenylimidazol kann auch oxydiert werden, indem eine Benzol- oder Chloroformlösung des Imidazols mit Bleidioxyd (PbO_2) gerührt wird oder indem eine gesättigte Lösung des Imidazols in Benzol durch eine mit PbO_2 und Diatomeenerde gefüllte Kolonne geleitet wird. Die Produkte können aus Benzol oder Cyclohexan umkristallisiert werden.

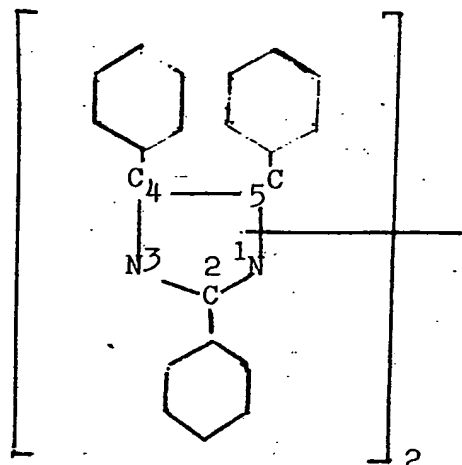
Neben Kaliumferricyanid und Bleidioxyd kann auch Jod zur Oxydation des Imidazols zum Diimidazol verwendet werden. Die Oxydation kann auch elektrolytisch erfolgen, wobei das Imidazol in einem Lösungsmittel, wie Dimethylformamid oder Acetonitril, gelöst wird, das einen Elektrolyten enthält, der aus einem Alkalichlorat besteht, und eine Spannung an inerte Elektroden angelegt wird.

Das Dimere liegt in einer Reihe von denkbaren Isomerstrukturen vor, die sich durch die Art und Weise unterscheiden, in der die Reste aneinander gebunden sind. Die Isomeren des phototropen Dimeren, die isoliert worden sind, unterscheiden sich in den Spektraleigenschaften und in den thermotropen Eigenschaften. Ein stabileres Dimeres lässt sich durch Standardmethoden, wie sie vorstehend beschrieben wurden, isolieren. Ein weniger stabiles Dimeres wurde durch Bestrahlung einer Lösung eines Diimidazols, z.B. in Toluol usw., bei -30° oder darunter gebildet. Es zeigte sich, daß das weniger stabile Isomere des Dimeren durch Erhitzen eine intensiver gefärbte Lösung bei niedrigeren Temperaturen ergibt als das stabilere Dimere.

Die Diimidazolverbindungen werden durch Elementaranalyse und Molekulargewichtsbestimmung identifiziert. Sie werden durch Schmelzpunkt, Farbe, die durch Phototropie entstandene Farbe, Beständigkeit der Farbe, d.h. die Dauer bis zur Rückkehr zum natürlichen Zustand nach Aufhören der Bestrahlung, Infrarotspektren, sichtbares und UV-Absorptionsspektrum sowie durch Thermotropie und Piezotropie (Ansprechen auf Druckänderungen)

gekennzeichnet, wenn diese Eigenschaften für die jeweilige Verbindung vorliegen.

Substituierte Dimere von 2,4,5-Triphenylimidazolyresten gemäß der Erfindung sind in der folgenden Tabelle aufgeführt, wobei die in der Tabelle genannten Substituenten an den Phenylgruppen vorhanden sind:



In der vorstehenden Formel verbinden konjugierte Doppelbindungen alle Ringatome außer denen, die sich in der Ringbindung zwischen den beiden heterocyclischen Resten befinden.

Substituenten von Phenylringen, die in folgenden Stellungen an den Imidazolyrest gebunden sind:

<u>2-Stellung</u>	<u>4-Stellung</u>	<u>5-Stellung</u>
o-Acetoxy	-	-
o-Benzyl	-	-
2,3-Benzo (1-Naphthyl)	-	-
2,3-Benzo	2,3-Benzo	-
2,3-Benzo	2,3-Benzo	2,3-Benzo
2,3-Benzo	p-Methoxy	p-Methoxy
3,4-Benzo-2-methoxy (2-(1-Methoxy)naphthyl)	-	-
4,5-Benzo-2-methoxy (2-(3-Methoxy)naphthyl)	-	-
o-Benzylthio	o-Benzylthio	o-Benzylthio

Substituenten von Phenylringen, die in folgenden
Stellungen an den Imidazolylrest gebunden sind:

<u>2-Stellung</u>	<u>4-Stellung</u>	<u>5-Stellung</u>
o-Brom	-	-
o-Brom	p-Brom	-
o-Brom	o-Methoxy	o-Methoxy
2-Brom-4-phenyl	-	-
o-Butoxy	-	-
o-tert.-Butoxy	-	-
o-tert.-Butyl	-	-
o-tert.-Butyl	p-tert.-Butyl	p-tert.-Butyl
N-Butylacetamido	-	-
o-Butylthio	-	-
o-Butyryloxy	-	-
o-Chlor	-	-
o-Chlor	o-Chlor	-
o-Chlor	p-Chlor	-
o-Chlor	o-Chlor	o-Chlor
o-Chlor	3,4-Dichlor	-
o-Chlor	m-Pentyloxy	-
o-Chlor	m-Pentyloxy	m-Pentyloxy
o-Chlor	p-Propionyloxy	-
2-Chlor-4-phenyl	-	-
o-Cyan	-	-
o-Cyan	p-tert.-Butyl	-
o-Cyan	p-tert.-Butyl	p-tert.-Butyl
o-Cyan	p-Cyan	p-Cyan
o-Cyan	p-Methoxy	p-Methoxy
2,3,4,5-Dibenzo (9-Phenanthryl)	-	-
2,3-Dibrom	-	-
2,4-Dibrom	-	-
2,6-Dibutyl	-	-
2,4-Di-tert.-butyl	-	-
2,4-Di-tert.-butyl	2,4-Difluor	-
2,4-Di-tert.-butyl	p-Fluor	p-Fluor

Substituenten von Phenylringen, die in folgenden
Stellungen an den Imidazolyrest gebunden sind:

2-Stellung	4-Stellung	5-Stellung
o-Dibutylsulfamoyl	-	-
2,4-Dichlor	-	-
2,4-Dichlor	o-Brom	-
2,4-Dicyan	p-Cyan	p-Cyan
2,6-Dicyan	-	-
2,4-Diäthoxy	-	-
o-Diäthylsulfamoyl	-	-
2,5-Difluor	p-Cyan	-
2,5-Difluor	p-Cyan	p-Cyan
2,3-Dimethoxy	-	-
2,4-Dimethoxy	-	-
2,4-Dimethoxy	o-Chlor	-
2,4-Dimethoxy	o-Chlor	o-Chlor
2,4-Dimethoxy	2,4-Dimethoxy	-
2,4-Dimethoxy	2,4-Dimethoxy	2,4-Dimethoxy
2,4-Dimethoxy	o-Methoxy	-
2,4-Dimethoxy	p-Methoxy	-
2,4-Dimethoxy	m-Phenylthio	-
2,4-Dimethoxy	m-Phenylthio	m-Phenylthio
o-Dimethylamino	-	-
o-Dimethylamino	p-Dipentylamino	-
o-Dimethylamino	o-Dipropylsulfamoyl	-
o-Dimethylcarbamoyl	-	-
2,4-Dinaphthylthio	-	-
2,4-Dipentyl	2,4-Dipentyl	2,4-Dipentyl
2,4-Dipentyl	3,4-Benzo (2-Naphthyl)	3,4-Benzo
o-Dipentylamino	-	-
2,4-Dipropoxy	-	-
2,4-Dipropoxy	o-Diäthylcarbamoyl	-
2,4-Dipropoxy	o-Diäthylcarbamoyl	-
o-Dipropylcarbamoyl	-	-
o-Äthoxy	-	-

Substituenten von Phenylringen, die in folgenden
Stellungen an den Imidazolylrest gebunden sind:

2-Stellung	4-Stellung	5-Stellung
o-Äthoxycarbonyl	-	-
o-Äthyl	-	-
o-N-Äthylbutyramido	-	-
o-N-Äthylpropylamino	-	-
o-Äthylthio	-	-
o-N-Äthylvaleramido	p-tert.-Pentyl	p-tert.-Pentyl
o-Fluor	-	-
o-Fluor	o-Methoxy	o-Methoxy
o-Methoxy	-	-
o-Methoxy	p-Chlor	-
o-Methoxy	p-Methoxy	-
o-Methoxy	o-Methoxy	o-Methoxy
o-Methoxy	p-Methoxy	p-Methoxy
o-Methoxy	o-Methylthio	o-Methylthio
o-Methoxy	p-Nitro	-
o-Methoxy	p-Nitro	p-Nitro
o-Methoxy	p-Phenylsulfonyl	-
o-Methoxy	p-Phenylsulfonyl	p-Phenylsulfonyl
o-Methoxycarbonyl	-	-
o-Methoxycarbonyl	3,4-Benzo	-
o-Methoxycarbonyl	p-N-Äthylphenyl- sulfamoyl	-
2-Methoxy-4-phenyl	-	-
o-Methyl	-	-
o-Methyl	p-Benzoyloxy	p-Benzoyloxy
o-N-Methylacetamido	p-Benzoyloxy	p-Benzoyloxy
o-N-Methylacetamido	o-N-Äthylbutyramido	o-N-Äthylbutyr- amido
o-N-Methylacetamido	o-N-Methylacetamido	-
o-N-Methylacetamido	o-N-Methylacetamido	o-N-Methylacet- amido
o-N-Methylpropionamido	-	-
o-Methylthio	-	-
o-1-Naphthyl	p-Phenoxy	-
o-2-Naphthyl	-	-

Substituenten von Phenylringen, die in folgenden
Stellungen an den Imidazolylrest gebunden sind:

2-Stellung	4-Stellung	5-Stellung
o-tert.-Pentyl	-	-
o-Pentyloxy	-	-
o-Pentyloxycarbonyl	-	-
o-Pentyloxycarbonyl	3,4-Benzo	3,4-Benzo
o-9-Phenanthoyl	p-Methoxy	p-Methoxy
o-Phenoxy	-	-
o-Phenoxy	3,4,5-Trimethoxy	3,4,5-Trimethoxy
o-Phenyl (2-Biphenyl)	-	-
o-Phenyl	p-Methoxycarbonyl	p-Methoxycarbonyl
o-Phenyl	m-Pentyloxycarbonyl	-
o-Phenyl	m-Pentyloxycarbonyl	m-Pentyloxycarbonyl
o-Phenyl	p-Phenyl	p-Phenyl
o-Phenylthio	p-1-Naphthylthio	p-1-Naphthylthio
o-Propoxy	-	-
2,4,6-Tribrom	-	-
2,4,6-Tributyl	-	-
2,4,6-Tri-tert.-butyl	-	-
2,3,5-Trichlor	-	-
2,4,6-Trichlor	-	-
2,4,6-Trichlor	o-Butylthio	-
2,4,6-Trioyan	p-Cyan	p-Cyan
2,4,6-Triäthoxy	-	-
2,4,6-Trimethoxy	-	-
2,4,6-Tri-tert.-pentyl	-	-
2,4,6-Tripropoxy	-	-

Sämtliche erfindungsgemäßen Dimeren kehren nach Aufhören
der Bestrahlung schneller zu ihrem ursprünglichen Zustand
zurück als ihre isomeren Verbindungen, die keinen Substituenten
in o-Stellung des in 2-Stellung stehenden Phenylrings ent-
halten.

Die neuen Dimeren des substituierten Imidazolylrestes lassen
sich vorteilhaft als Farbumkehrkomponenten von durch Licht

aktivierten Sonnenschutzvorrichtungen und Sonnenblenden verwenden. Der Zusatz dieser Dimeren zu Kunststoffzwischen-
schichten von Verbundglas oder zu Überzügen, die auf trans-
parente Unterlagen, wie Glas, Putz u.dgl., aufgebracht werden,
ist eine Ausweitung dieser Anwendung. Die lichtempfindlichen
Stoffe und Überzüge sind vorteilhaft in Brillengläsern, da
sie den Träger gegen plötzlich einfallendes starkes Sonnen-
licht oder künstliches Licht schützen. Bei Verwendung auf
Windschutzscheiben von Autos erhöhen die erfindungsgemäßen
Stoffe die Sicherheit, weil die Windschutzscheibe beim
Übergang vom Hellen ins Dunkle, z.B. in einen Tunnel, ihre
Farbe verliert und wieder ihren ursprünglichen klaren, farb-
losen Zustand annimmt. In Verbindung mit transparenten
Materialien, die als Ersatz für Glas verwendet werden, können
die Stoffe für den gleichen Zweck verwendet werden.

Die Erfindung hat den Vorteil, daß bei den vorstehend be-
schriebenen Dimeren des Imidazolyrestes, die wenigstens
einen der aufgezählten Substituenten in o-Stellung im
2-Phenylring enthalten, die Farbe erheblich schneller ver-
schwindet als bei einem entsprechenden Dimeren, das keinen
o-Substituenten im 2-Phenylring enthält. Dies ist über-
raschend und unerwartet. Darüber hinaus benötigt das
o-substituierte Dimere eine höhere Temperatur, um eine Farb-
änderung hervorzurufen, als das entsprechende Dimere, d.h.
es ist in geringerem Maße thermotrop.

Ein weiterer Vorteil der Erfindung besteht darin, daß durch
Variation der Substituenten in anderen Stellungen als der
o-Stellung im 2-Phenylring die verschiedensten Farbtöne oder
eine Veränderung des Farbtons bei Bestrahlung erzielt werden.
Es ist ferner möglich, durch Veränderung der Substituenten
in den anderen Stellungen als der o-Stellung im 2-Phenylring
andere Eigenschaften zu verändern, beispielsweise den
Schmelzpunkt zu verändern, die Löslichkeit in einem bestimmten
Lösungsmittel zu verbessern usw.

In den folgenden Beispielen, die die neuen Verbindungen und

ihre Herstellung ausführlicher beschreiben, beziehen sich die Mengenangaben auf das Gewicht, falls nicht anders angegeben.

Beispiel 1

Zu 2,1 Teilen Benzyl (0,01 Mol), die in 50 Teilen Eisessig gelöst waren, der 6 Teile Ammoniumacetat (0,078 Mol) enthielt, wurden 1,4 Teile o-Chlorbenzaldehyd (0,01 Mol) gegeben. Die Lösung wurde 2 Stunden unter dem Rückflußkühler erhitzt. Sie wurde dann in 200 Teile kaltes Wasser gegossen, wobei 3,1 Teile Reaktionsprodukt ausgefällt wurden. Das Produkt wurde abfiltriert und durch zweimaliges Umkristallisieren aus Äthanol gereinigt. Das als Produkt erhaltene 2-(o-Chlorphenyl)-4,5-diphenylimidazol ist ein weißer, kristalliner Feststoff mit einem Schmelzpunkt von 196-197° und folgenden Analysendaten:

	<u>Berechnet</u>	<u>Gefunden</u>
C	76,3%	76,7%
H	4,6%	4,7%
N	8,5%	8,2%

Zu einer Lösung von 1,1 Teilen des auf die beschriebene Weise hergestellten Imidazols in 100 Teilen Äthanol, das 12 Teile Kaliumhydroxyd enthielt, wurden 450 Teile einer 1%igen Lösung von Kaliumferricyanid in Wasser in einer Menge von 5 Teilen/Minute innerhalb von 1,5 Stunden unter ständigem Rühren gegeben. Das Produkt der Oxydationsreaktion, das sich in einer Menge von 1,0 Teil aus dem Reaktionsgemisch abschied, wurde abfiltriert und mit Wasser gewaschen, bis es frei von Ferricyanid war. Nach Vortrocknung in einem Vakuumtrockenschrank bei 50° über Nacht wurde das Produkt 8 Stunden bei 56° und 0,1 mm Hg getrocknet. Es wurde mit 2 Mol Äthanol pro 3 Mol Diimidazol solvatiert. Das Produkt, ein Dimeres des 2-(o-Chlorphenyl)-4,5-diphenylimidazolyldrestes, ist ein blaßgelber kristalliner Feststoff, der bei etwa 90° weich wird und bei 95 - 110° zu einem gelben Gel schmilzt. Die Verbindung wird bei 170° lavendelfarben, bei 190° rotbraun

und bei 220° rot. Die Analyse des solvatierten Diimidazols ergab folgende Werte:

	<u>Berechnet:</u>	<u>Gefunden:</u>
C	75,4%	75,9%
H	4,7%	4,7%
N	8,1%	8,1%

Ein Teil des mit Äthanol solvatierten Produkts wurde azeotrop mit Cyclohexan getrocknet, wobei nicht solvatiertes Material erhalten wurde.

Eine farblose 0,5%ige Lösung dieses Diimidazols in Benzol wurde bei Bestrahlung mit Sonnenlicht sofort purpurrot. Die Farbe verschwand innerhalb einer Minute nach Aufhören der Bestrahlung. Eine Vergleichslösung des Dimeren von 2,4,5-Triphenylimidazolyl brauchte 15 Minuten nach der Einwirkung des Sonnenlichts bis zum Verschwinden der Farbe. Bei einer weiteren Messung der Lebensdauer der Farbe wurde die Benzollösung 1 Minute in einer 1 cm dicken Quarzzelle, die im Abstand von 6,4 cm von einer 275 W-Höhensonne (General Electric RS) angebracht war, bestrahlt und in ein Spektrophotometer gegeben, um die Änderung der optischen Dichte (D) der maximalen Absorptionsbande bei 545 m μ mit der Zeit zu registrieren. Ein Wert wurde auch ermittelt, nachdem die Lösung über Nacht im Dunkeln gehalten worden war, und als "Unendlich"-Wert (D_{∞}) benutzt. Eine graphische Darstellung von $1/(D-D_{\infty})$ in Abhängigkeit von der Zeit (Minuten) ergab eine Linie, deren Neigung die Geschwindigkeit des Abklingens der Farbe der phototropen Verbindung darstellte und einen reproduzierbaren quantitativen Wert dieser Eigenschaft zum Vergleich mit einer Vergleichsverbindung, die keinen o-Substituenten im 2-Phenylring enthielt, und mit anderen phototropen Verbindungen lieferte. Der für den 2-(o-Chlorphenyl)-4,5-diphenylimidazolylrest erhaltene Wert, d.h. die Neigung der genannten graphischen Darstellung, betrug 7,3 gegenüber einem Wert von 0,46 für den unsubstituierten Triphenylimidazolylrest, d.h. die Farbe des Restes der neuen Verbindung

klings 16-mal so schnell ab wie die Farbe beim Rest der unsubstituierten Verbindung.

Beispiel 2

Auf die in Beispiel 1 beschriebene Weise wurden 1,75 Teile 2,4-Dichlorbenzaldehyd (0,01 Mol) mit Benzil zu 3,5 Teilen 2-(2,4-Dichlorphenyl)-4,5-diphenylimidazol umgesetzt. Das Produkt war ein weißer kristalliner Feststoff mit einem Schmelzpunkt von 174,5 - 175° und folgenden Analysendaten:

	<u>Berechnet:</u>	<u>Gefunden:</u>
C	69,0%	69,0%
H	3,9%	4,0%
N	7,7%	7,4%

1,2 Teile des Imidazols wurden durch Behandlung mit Kalium ferricyanid auf die in Beispiel 1 beschriebene Weise zum Dimeren von 2-(2,4-Dichlorphenyl)-4,5-diphenylimidazolyl oxydiert. Das Produkt wurde in 81%iger Ausbeute als blaß-gelber phototroper Feststoff erhalten. Es wird bei 90° weich, bildet bei 115° ein Gel und bei 133° eine gelbe Flüssigkeit, wird bei 210° rot, bei 250° orangefarben und zersetzt sich bei 262°. Eine Analyse des nicht solvatierten Diimidazols ergab folgende Werte:

	<u>Berechnet:</u>	<u>Gefunden:</u>
C	69,2%	69,3%
H	3,6%	4,2%
N	7,7%	7,4%

Eine 0,5%ige Lösung des Produkts in Benzol wurde bei Einwirkung des Sonnenlichts purpurrot. Die Farbe verschwand in 45 Sekunden. Messungen der optischen Dichte der Absorptionsbande bei 558 m μ auf die in Beispiel 1 beschriebene Weise ergaben einen Abklingwert der Farbe von 17, d.h. die Farbe des 2,4,5-Triphenylimidazolylrestes, bei dem als Vergleichsverbindung ein Wert von 0,46 festgestellt wurde, verschwand erst nach einer Zeit, die 35-mal so lang war wie bei der erfindungsgemäßen Verbindung.

Der Feststoff wird bei Einwirkung von Licht purpurrot und nimmt wieder seine ursprüngliche blaßgelbe Farbe an, wenn er aus dem Licht genommen wird.

Beispiel 3

Auf die in Beispiel 1 beschriebene Weise wurden 1,4 Teile o-Anisaldehyd mit 2,1 Teilen Benzil umgesetzt, wobei 2,9 Teile (90%ige Ausbeute) 2-o-Anisyl-4,5-diphenylimidazol erhalten wurden. Dieses Imidazol ist ein weißer kristalliner Feststoff mit einem Schmelzpunkt von 207,5 - 208,5° und folgenden Analysendaten:

	<u>Berechnet:</u>	<u>Gefunden:</u>
C	81,0%	80,8%
H	5,6%	5,6%
N	8,6%	8,5%

Oxydation von 1,1 Teilen des Imidazols mit Kaliumferricyanid auf die in Beispiel 1 beschriebene Weise ergab 0,96 Teile eines blaßgrünen phototropen Dimeren von 2-(o-Anisyl)-4,5-diphenylimidazolyl. Wenn dieses Material erhitzt wird, erweicht es bei 160°, wobei es blaßgrün bleibt. Bei weiterem Erhitzen dunkelt es unter Annahme einer braunen Farbe und wird rot, wenn die Temperatur 210° erreicht. Wenn das Diimidazol bei Raumtemperatur dem Licht ausgesetzt wird, nimmt es eine schwache blaue Farbe an. Die Identität des Produkts wurde durch folgende Analysenwerte eines Materials bestätigt, das im Durchschnitt mit 2 Mol Äthanol pro 3 Mol Biimidazol solvatiert worden war:

	<u>Berechnet:</u>	<u>Gefunden:</u>
C	80,0%	79,8%
H	5,6%	5,4%
N	8,2%	8,6%

Eine 0,5%ige Lösung der Verbindung in Benzol wurde schwachblau, wenn sie mit Sonnenlicht bestrahlt wurde. Der Abklingwert der Farbe, ermittelt auf die in Beispiel 1 beschriebene Weise durch Messung der optischen Dichte der maximalen Absorptions-

bande bei 612 μ , betrug 7,7 im Vergleich zu 0,46 beim unsubstituierten Triphenylimidazolylrest, d.h. die Farbe verschwand in weniger als einer Minute.

Beispiel 4

Auf die in Beispiel 1 beschriebene Weise wurden 1,7 Teile 2,4-Dimethoxybenzaldehyd mit Benzil umgesetzt, wobei 3,2 Teile (90%ige Ausbeute) 2-(2,4-Dimethoxyphenyl)-4,5-diphenylimidazol gebildet wurden. Diese Verbindung ist ein weißer Feststoff mit einem Schmelzpunkt von 164 - 165° und folgenden Analysenwerten:

	<u>Berechnet:</u>	<u>Gefunden:</u>
C	77,5	77,9
H	5,7	5,8
N	7,9	8,0

Oxydation des Imidazols mit Kaliumferricyanid ergibt in 91%iger Ausbeute das Dimere von 2-(2,4-Dimethoxyphenyl)-4,5-diphenylimidazolyl, einen blaßgrünen phototropen Feststoff. Die Analyse eines Teils des Produkts, das in nicht solvatiertem Zustand isoliert worden war, ergab folgende Werte:

	<u>Berechnet:</u>	<u>Gefunden:</u>
C	77,7%	77,2%
H	5,4%	5,8%
N	7,9%	7,8%

Der Feststoff wurde durch Lichteinwirkung blaugrün und nahm nach Aufhören der Bestrahlung wieder eine blaßgrüne Farbe an. Eine Lösung in Benzol wurde bei Belichtung ebenfalls blaugrün und zeigte einen Abklingwert der Farbe von 0,82, ermittelt auf die in Beispiel 1 beschriebene Weise durch Messung der Veränderung der optischen Dichte der Absorptionsbande bei 611 μ . Dieser Wert lässt erkennen, daß die Farbe praktisch zweimal so schnell verschwindet wie beim unsubstituierten Triphenylimidazolylrest.

Beispiel 5

Auf die in Beispiel 1 beschriebene Weise wurden 1,6 Teile 1-Naphthaldehyd mit Benzil in Gegenwart von Ammoniumacetat kondensiert, wobei in 99%iger Ausbeute 2-(1-Naphthyl)-4,5-diphenylimidazol als weißer kristalliner Feststoff mit einem Schmelzpunkt von 289,5 - 290° und folgenden Analysenwerten erhalten wurde:

	<u>Berechnet:</u>	<u>Gefunden:</u>
C	86,7%	87,0%
H	5,2%	5,2%
N	8,1%	8,2%

Durch Behandlung mit Kaliumferricyanid wurde das Imidazol zum Dimeren von 2-(1-Naphthyl)-4,5-diphenylimidazolyl oxydiert. Das Produkt war ein blaßgrüner phototroper Feststoff, der im nicht solvatierten Zustand folgende Analysenwerte zeigte:

	<u>Berechnet:</u>	<u>Gefunden:</u>
C	86,9%	86,6%
H	5,0%	5,2%
N	8,1%	8,1%

Wenn dieses Diimidazol erhitzt wird, tritt bei 85° eine Aufhellung der grünen Farbe ein. Bei 130° wird die Farbe gelb. Die Verbindung wird bei 153° weich und bildet bei 165° ein gelbes Gel. Durch Abkühlen des Materials auf Raumtemperatur und erneutes Erhitzen können diese Farbänderungen wieder hervorgerufen werden.

Das feste Material wird bei Einwirkung von Sonnenlicht orangefarben und wird bei Aufhören der Lichteinwirkung wieder blaßgelb-orange. Eine verdünnte farblose Benzollösung wird grün, wenn sie belichtet wird, und ergibt einen Abklingwert der Farbe von 1,2, wenn die Änderung der optischen Dichte der Bande bei 467 mμ auf die in Beispiel 1 beschriebene Weise gemessen wird. Dieser Wert lässt erkennen, daß die Farbe mehr als 2,5-mal so schnell verschwindet als beim unsubstituierten Triphenylimidazolylrest, der einen Wert von 0,46 aufweist.

Beispiel 6

Der in Beispiel 1 beschriebene Versuch wurde wiederholt, wobei jedoch 1,9 Teile o-Brombenzaldehyd anstelle des o-Chlorbenzaldehyds verwendet wurde. Hierbei wurden 3,6 Teile (97%ige Ausbeute) 2-(o-Bromphenyl)-4,5-diphenylimidazol gebildet. Dieses Produkt ist ein weißer kristalliner Feststoff, der bei 205,5 - 206,5° schmilzt und folgende Analysenwerte hat:

	<u>Berechnet:</u>	<u>Gefunden:</u>
C	67,2%	67,8%
H	4,0%	4,4%
N	7,5%	7,4%

Auf die in Beispiel 1 beschriebene Weise wurden 1,3 Teile des Imidazols mit Kaliumferricyanid oxydiert, wobei die Verbindung in 90%iger Ausbeute in ein Dimeres von 2-(o-Bromphenyl)-4,5-diphenylimidazolyl umgewandelt wurde. Dieses Dimere ist ein blaßgelber Feststoff, der bei 106° weich wird und bei 120° ein gelbes Gel bildet. Seine Identität wurde durch die folgende Analyse des Materials bestätigt, das als Produkt, das im Durchschnitt mit 2 Mol Äthanol pro 3 Mol Diimidazol solvatisiert war, isoliert worden war:

	<u>Berechnet:</u>	<u>Gefunden:</u>
C	66,8%	66,8%
H	4,1%	4,0%
N	7,2%	7,2%

Bei Bestrahlung des festen Diimidazols mit einer Höhensonne trat Purpurfärbung ein. Eine purpurfarbene Lösung bildete sich sofort, wenn eine im wesentlichen farblose 0,5%ige Lösung der phototropen Verbindung in Benzol in der gleichen Weise bestrahlt wurde. Die Farbe verschwand in etwa einer Minute, wenn das Licht abgeschaltet wurde. Die wie in Beispiel 1 durchgeführte Messung der Geschwindigkeit des Abklingens der Farbe durch Registrierung der Änderung der optischen Dichte der Absorptionsbande bei 550 mμ nach der Bestrahlung ergab einen Wert von 7,4, d.h. die Farbe verblasste etwa 16-mal so schnell wie beim unsubstituierten Triphenyl-

imidazolylrest.

Beispiel 7

2-(o-Fluorphenyl)-4,5-diphenylimidazol wurde in 99%iger Ausbeute durch Umsetzung von 1,2 Teilen o-Fluorbenzaldehyd mit Benzil auf die in Beispiel 1 beschriebene Weise hergestellt. Das Produkt ist ein weißer kristalliner Feststoff mit einem Schmelzpunkt von 205,5 - 206° und folgenden Analysenwerten:

	<u>Berechnet:</u>	<u>Gefunden:</u>
C	80,2%	80,0%
H	4,8%	4,9%
N	8,9%	8,9%

Durch Umsetzung von 1,0 Teil des Imidazols mit Kaliumferri-cyanid in einer Lösung von Kaliumhydroxyd in Äthanol auf die in Beispiel 1 beschriebene Weise wurde das Dimere des 2-(o-Fluorphenyl)-4,5-diphenylimidazolylrestes in 78%iger Ausbeute gebildet. Dieses Diimidazol ist ein blaßgelber Feststoff, der bei 139 - 149° weich wird, bei 158° ein Gel bildet und bei 165° in eine gelb-braune Flüssigkeit übergeht.

Die Analyse des phototropen Diimidazols, das 1 Mol Wasser pro Mol der Verbindung enthielt, ergab folgende Werte:

	<u>Berechnet:</u>	<u>Gefunden:</u>
C	78,3%	78,6%
H	4,7%	4,8%
N	8,7%	8,6%

Bei Belichtung mit direktem oder indirektem Sonnenlicht (letztere durch eine Fensterscheibe) oder einer UV-Lampe wird die gelbe Verbindung im festen Zustand purpurrot und die Farbe verschwindet, wenn die Belichtung aufhört. Eine im wesentlichen farblose 0,5%ige Lösung in Benzol wird ebenfalls purpurrot, wenn sie in der gleichen Weise bestrahlt wird, und nimmt bald wieder den farblosen Zustand an, wenn die Lösung aus dem Licht genommen oder die Lampe ausgeschaltet wird. Die in Beispiel 1 beschriebene quantitative Messung

der Geschwindigkeit des Abklingens der Farbe durch Registrierung der Änderung der optischen Dichte der maximalen Absorptionsbande für die farbige Lösung bei 548 μ ergibt einen Abklingwert von 6,2. Dies bedeutet, daß die Farbe des Imidazolylrestes mit einem Fluorsubstituenten in einer o-Stellung der 2-Phenylgruppe im Vergleich zur unsubstituierten Verbindung, die einen Abklingwert von 0,46 hat, nur etwa 1/13 der Zeit bestehen bleibt.

Beispiel 8

Auf die in Beispiel 1 beschriebene Weise wurden mit dem geeigneten substituierten Benzaldehyd bzw. 9-Phenanthren-carboxaldehyd die folgenden substituierten Diimidazole hergestellt:

Ein Dimeres des 2-(o-Äthoxyphenyl)-4,5-diphenylimidazolylrestes.

Diese Verbindung ist ein hellgelber Feststoff, der bei 138° weich wird, bei 140 - 145° ein grünes Gel und bei 154° eine klare grüne Flüssigkeit bildet. Als weiterer Effekt wird festgestellt, daß die grüne Flüssigkeit zwischen 165 und 180° braun und bei 218° orangefarben wird. Bei Einwirkung von Licht bei Raumtemperatur wird eine Lösung der Verbindung in Benzol blau. Im Dunkeln verschwindet die Farbe in etwa 5 Minuten. Die Identität der Verbindung wurde durch die folgenden Analysenwerte von nicht solvatisiertem Material bestätigt:

	<u>Berechnet:</u>	<u>Gefunden:</u>
C	81,4%	80,8%
H	5,64%	5,65%
N	8,25%	8,15%

Ein Dimeres des 2-(2,3-Dimethoxyphenyl)-4,5-diphenylimidazolylrestes.

Dies ist ein hellgelber Feststoff, der bei 95° weich wird und bei 104° ein gelbes Gel bildet, bei 140° in eine gelbe Flüssigkeit übergeht, die bei 160° orangefarben, bei 180° rot-orangefarben und bei 200° braun wird. Eine Lösung der

Verbindung in Benzol färbt sich bei Belichtung purpurrot und verliert diese Farbe im Dunkeln in etwa 6 Minuten.

Die chemische Analyse ergab folgende Werte:

Berechnet für das im Durchschnitt mit 1 Mol Äthanol pro 2 Mol der Verbindung solvatisierte Material:		Gefunden:
C	77,0%	76,95%
H	5,63%	5,70%
N	7,64%	7,68%

Ein Dimeres des 2-(9-Phenanthryl)-4,5-diphenylimidazolyrestes.

Dieses Diimidazol ist ein blaß rosafarbener Feststoff, der bei 165° gelb und weich wird und bei 180° ein gelbes Gel und bei 230° eine gelbe Flüssigkeit bildet. Eine Lösung der Verbindung in Benzol wird gelb-orangefarben, wenn sie Belichtet wird, und verliert die Farbe im Dunkeln in weniger als 2 Minuten. Eine Analyse des im Durchschnitt mit 1 Mol Äthanol pro 2 Mol solvatisierten Materials ergab folgende Werte:

	Berechnet:	Gefunden:
C	87,2%	87,2%
H	4,91%	4,6%
N	7,00%	7,00%

Als weitere dimere Verbindungen wurden auf die in Beispiel 1 beschriebene Weise hergestellt:

Das Dimere von 2-(2,4,6-Trimethylphenyl)-4,5-diphenylimidazoly, das eine violette Farbe bildet und eine Farbbeständigkeit von etwa 7 Minuten und einen Abklingwert von 1,0 hat;

ein Dimeres des 2-(o-Methoxyphenyl)-4-(p-methoxyphenyl)-5-phenylimidazolyrestes, das sich blau färbt, eine Farbbeständigkeit von etwa 4 Minuten und einen Abklingwert von 1,61 hat;

ein Dimeres des 2-(α -Naphthyl)-4,5-di(p-methoxyphenyl)imidazolyrestes, das eine grüne Farbe annimmt, eine Farbbeständigkeit von etwa 7 Minuten und einen Abklingwert von 1,01 hat, gemessen bei 660 m μ , und

ein Dimeres des 2-(o-Methoxyphenyl)-4,5-di-(p-methoxyphenyl)-imidazolyrestes, das sich blau färbt und einen Abklingwert von 0,50 hat.

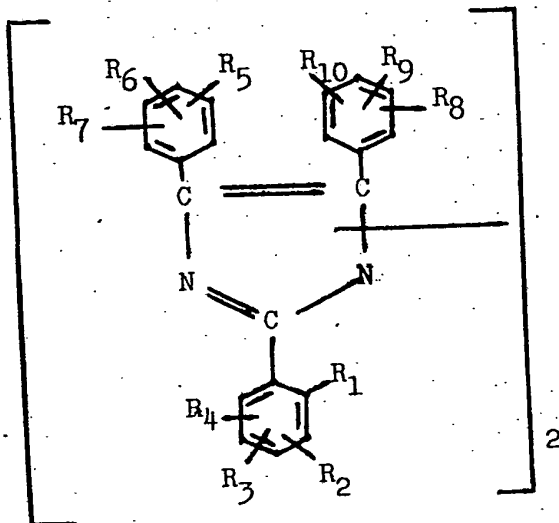
Beispiel 9

Eine Lösung von Dimethylformamid, die 10 Gew.-% Celluloseacetat (praktisch vollständig acetyliert) und 0,1 Gew.-% des Dimeren des 2-(o-Chlorphenyl)-4,5-diphenylimidazolyrestes (hergestellt gemäß Beispiel 1) enthielt, wurde auf eine Glasscheibe aufgetragen und durch Anwendung schwacher Wärme einer Infrarotlampe bei ausreichender Ventilation getrocknet. Die Glasscheibe wurde in einen Fensterrahmen eingesetzt und entwickelte schnell eine angenehme Rosafarbe, wenn sie von der Sonne beschienen wurde. Die Glasscheibe nahm in Sekunden wieder ihren praktisch farblosen Zustand an, wenn sie nicht mehr belichtet wurde.

Neue Unterlagen (Art. 7 § 1 Abs. 2 Nr. 1 Satz 3 des Änderungsges. v. 4. 9. 196)

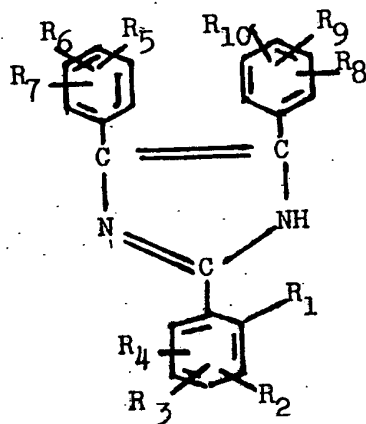
P a t e n t a n s p r ü c h e

- 1) Bis(2,4,5-Triphenylimidazole) der allgemeinen Formel



in der R_1 Alkyl-, Alkoxy-, Alkoxy-carbonyl-, Alkylthio-, Di-alkylamino-, Dialkylcarbamoyl-, Dialkylsulfamoyl-, Alkanoyloxy-, N-Alkylalkanamido-, Aryl-, Aryloxy-, Arylthio-, Benzo-, Halogen-, oder Cyangruppen, R_2 bis R_{10} Wasserstoff oder einen der für R_1 angegebenen Substituenten bedeuten und zwei der Substituenten R_1 bis R_{10} in benachbarten Stellungen am gleichen Phenylring zusammen einen Benzolring bilden können.

- 2) Verfahren zur Herstellung von Bis(2,4,5-Triphenylimidazolen), dadurch gekennzeichnet, daß man eine Lösung eines 2,4,5-Triphenylimidazols der allgemeinen Formel



109884/1790

in der R_1 Alkyl-, Alkoxy-, Alkoxy-carbonyl-, Alkylthio-, Di-alkylamino-, Dialkylcarbamoyl-, Dialkylsulfamoyl-, Alkanoyloxy-, N-Alkylalkanamido-, Aryl-, Aryloxy-, Arylthio-, Benzo-, Halogen- oder Cyangruppen, R_2 bis R_{10} Wasserstoff oder einen der für R_1 angegebenen Substituenten bedeuten und zwei der Substituenten R_1 bis R_{10} in benachbarten Stellungen am gleichen Phenylring zusammen einen Benzolring bilden können, in an sich bekannter Weise oxydiert.

- 3) Phototropes Material, gekennzeichnet durch einen Gehalt an einer Verbindung gemäß Anspruch 1.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.